

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188106

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/38
H01M 4/24
H01M 10/24
// C22C 19/00

(21)Application number : 10-366813

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : IRIE SHUICHIRO
HATANAKA CHIZURU
HOSOBUCHI KAORU

(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a high capacity, to stably improve an initial discharge capacity and to stably prolong a charge/discharge cycle life by using a hydrogen storage alloy which specifies the structure of its crystal phase and specifies the water quantity consumed from an alkali hydroxide aqueous solution for a negative electrode.

SOLUTION: Hydrogen storage alloy powder having no CaCu₅ structure in its main crystal phase and expressed by the formula $\text{Ln}_{1-x}\text{Mgx}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ty})_z$ is used for the negative electrode of an alkaline secondary battery, where Ln is at least one element selected from the lanthanoid element, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr and Hf, T is at least one kind selected from Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si and the like, and $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$. The alloy has the water quantity 1-100 mg/m² consumed from an alkali hydroxide aqueous solution after immersion for 48 hr at 60° C in the alkali hydroxide aqueous solution with the specific gravity 1.2-1.4 g/cm³.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-188106
(P2000-188106A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------------------|
| H 0 1 M 4/38 | | H 0 1 M 4/38 | A 5 H 0 0 3 |
| 4/24 | | 4/24 | J 5 H 0 1 6 |
| 10/24 | | 10/24 | 5 H 0 2 8 |
| // C 2 2 C 19/00 | | C 2 2 C 19/00 | F |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-366813

(22)出願日 平成10年12月24日(1998. 12. 24)

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 入江 周一郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 畑中 千鶴

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

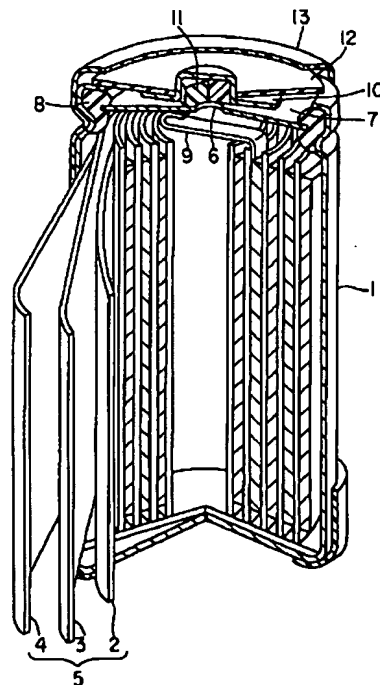
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57)【 要約】

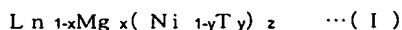
【 課題】 高容量化を実現しつつ、充放電サイクル初期の放電容量を安定的に向上し、かつ充放電サイクル寿命を安定的に向上したアルカリ二次電池を提供する。

【 解決手段】 主たる結晶相がCaCu₅型構造を有さず、一般式 $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Ty)_z$ 、ただし式中のLnはランタノイド元素、Ca、Sr、Sc、Y、Ti、Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P およびB から選ばれる少なくとも1つの元素、 x, y, z はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す、にて表わされ、かつ特定の条件下での前記水酸化アルカリ水溶液から消費される水分量が $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である水素吸蔵合金粉末を含有する負極を備えたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる結晶相がCaCu₅型構造を有さず、下記一般式(Ⅰ)にて表わされ、かつ比重が1.2～1.4g/cm³の水酸化アルカリ水溶液に60℃、48時間浸漬した後の前記水酸化アルカリ水溶液から消費される水分量が1～100mg/m²である水素吸蔵合金粉末を含有する負極を備えたことを特徴とするアルカリ二次電池。



ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびB から選ばれる少なくとも1つの元素、x, y, z はそれぞれ0 < x < 1, 0 ≤ y ≤ 0.5, 2.5 ≤ z ≤ 4.5を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を電気化学的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を含む負極を改良したアルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高容量二次電池としては、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル水素二次電池が知られている。このうち、水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池は環境適合性に優れた小型密閉二次電池としてポータブル電子機器等に広く用いられている。

【0003】前記ニッケル水素二次電池において、負極活物質として重要な役割を果たす水素吸蔵合金としては主にMmNi₅系(Mm; ミッシュメタル)やTiMn₂系の合金が用いられている。

【0004】しかしながら、MmNi₅系(Mm; ミッシュメタル)やTiMn₂系の水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池では前記水素吸蔵合金の持つ水素吸蔵能力に限界があり、より一層の高容量化が困難であった。

【0005】このようなことから、V-Ti系、TiFe系、Mg₂Ni系の水素吸蔵合金が開発されている。しかしながら、これらの水素吸蔵合金は高温下での水素ガスとの直接反応量が大きいものの、常温下での水素との反応性が乏しく、初期活性化が困難であるという問題があった。

【0006】これに対し、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金は、広く実用化されているMmNi₅系合金に比べて体積当たりの容量密度および重量当たりの容量密度の両方が高く、TiMn₂系合金よりも活性化が速く、かつ高率充放電特性に優れているという特徴を有する。このため、前記水素吸蔵合金を含む負極を用いることによ

て、MmNi₅系合金を含む負極を用いた場合に比べて高容量でTiMn₂系合金を含む負極を用いた場合に比べて高率充放電特性に優れた二次電池を実現することが可能になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金は電気化学的な触媒活性が高いNiの含有量がMmNi₅系合金に比べて少ないため、電解液との反応における触媒活性が低下する。このため、前記水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は高率充放電特性がMmNi₅系合金を含む負極を用いた場合に比べて劣る。

【0008】逆に、前記水素吸蔵合金中のNi量を増加させると、安定かつ均質な合金相が得られず、水素を吸蔵する際に僅かな濃度むらに起因して微粉化が促進される。濃度むらは、前記水素吸蔵合金の製造時における僅かな条件の差によって生じ、その生成度合は前記水素吸蔵合金のロット毎に異なる。

【0009】濃度むらの小さい水素吸蔵合金は、均質性が高いため、水素の吸蔵・放出に伴う微粉化が起こり難く、かつ電解液により腐食され難いという性質を有する。このため、このような濃度むらの小さい水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は充放電サイクル寿命が向上される。しかしながら、このような水素吸蔵合金は微粉化され難い分、その比表面積が小さいため、この合金を含む負極を備えた二次電池は充放電サイクル初期の放電容量が小さくなる。その結果、十分な放電容量を得るために行なう活性化に時間がかかる。

【0010】一方、濃度むらの多い水素吸蔵合金は均質性が劣るため、水素の吸蔵・放出に伴う微粉化が起こりやすく、電解液との接触により腐食される。その結果、このような濃度むらの多い水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は充放電サイクル初期に高い放電容量が得られるものの、充放電サイクル寿命が短くなる。

【0011】したがって、前述した組成の水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた二次電池は充放電寿命がばらつき、かつ充放電サイクル初期の放電容量がばらつくという問題があった。

【0012】本発明は、高容量化を実現しつつ、充放電サイクル初期の放電容量を安定的に向上し、かつ充放電サイクル寿命を安定的に長くすることが可能なアルカリ二次電池を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるアルカリ二次電池は、主たる結晶相がCaCu₅型構造を有さず、下記一般式(Ⅰ)にて表わされ、かつ比重が1.2～1.4g/cm³の水酸化アルカリ水溶液に60℃、48時間浸漬した後の前記水酸化アルカリ水溶液から消費される水分量が1～100mg/m²である水素吸蔵

合金粉末を含有する負極を備えたことを特徴とするものである。

【0014】

$L_n 1-xMg_x (Ni_{1-y}Ty)_z \dots (I)$

ただし、式中の L_n はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびBから選ばれる少なくとも1つの元素、 x, y, z はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるアルカリ二次電池（例えば円筒形アルカリ二次電池）を図1を参照して説明する。

【0016】有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。

【0017】中央に孔6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。

【0018】ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0019】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3および電解液について説明する。

【0020】1) 正極2

この正極2は、活物質であるニッケル化合物を含有する。

【0021】前記ニッケル化合物としては、例えば水酸化ニッケル、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケルまたはニッケル酸化物等を挙げることができる。特に、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケルが好ましい。

【0022】前記正極（ペースト式正極）は、例えば活

物質であるニッケル化合物と導電材と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0023】前記導電材料としては、例えばコバルト化合物および金属コバルトから選ばれる少なくとも1種以上のものが用いられる。前記コバルト化合物としては、例えば水酸化コバルト $[Co(OH)_2]$ 、一酸化コバルト (CoO) 等を挙げることができる。特に、水酸化コバルト、一酸化コバルトもしくはこれらの混合物を導電材料として用いることが好ましい。

【0024】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性ポリマ；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系材料；ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル酸エステル；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等の親水性ポリマ；ラテックス等のゴム系ポリマを挙げることができる。

【0025】前記導電性芯体としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体等を挙げることができる。

【0026】2) 負極4

この負極4は、主たる結晶相が $CaCu_5$ 型構造を有さず、下記一般式(I)にて表わされ、かつ比重が $1.2 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の水酸化アルカリ（例えば水酸化カリウム）水溶液に 60°C 、48時間浸漬した後の前記水酸化アルカリ水溶液から消費される水分量が $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である水素吸蔵合金粉末を含有する。

【0027】

$L_n 1-xMg_x (Ni_{1-y}Ty)_z \dots (I)$

ただし、式中の L_n はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびBから選ばれる少なくとも1つの元素、 x, y, z はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す。

【0028】前記一般式(I)の L_n の中では、ランタノイド元素が、前記一般式(I)のMの中ではCo, Cr, Mn, Alが、それぞれ特に好ましい。

【0029】前記一般式(I)の x, y, z は、それぞれ $0.15 \leq x \leq 0.4, 0.1 \leq y \leq 0.3, 2.6 \leq z \leq 3.7$ 、さらに好ましくは $2.7 \leq z \leq 3.6$ であることがより望ましい。

【0030】前記水素吸蔵合金粉末の所定の水酸化アルカリ水溶液における消費水分量を $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ に規定したのは、次のような理由によるものである。前記合金粉末の消費水分量を 1 mg/m^2 未満にすると、

成分の濃度むらが小さくなりすぎるため、この水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた二次電池の充放電サイクル初期の放電容量が低下する恐れがある。一方、前記合金粉末の消費水分量が 100 mg/m^2 を超えると、成分の濃度むらが多くなりすぎるため、この水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた二次電池の充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。より好ましい前記水素吸蔵合金粉末の消費水分量は、 $10 \sim 60 \text{ mg/m}^2$ である。

【0031】前記負極（ペースト式負極）は、例えば前記水素吸蔵合金粉末と導電材料と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0032】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。この結着剤は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.5～6重量部配合することが好ましい。

【0033】前記導電性材料としては、例えばアセチレンブラック、ケッチャンブラック（ライオンアグゾ社製商品名）、ファーンズブラックのようなカーボンブラック、または黒鉛等を用いることができる。この導電材料は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して5重量部以下配合することが好ましい。

【0034】前記導電性芯体としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔鋼板、金網などの二次元構造や、発泡メタル、網域焼結金属繊維などの三次元構造のものを挙げることができる。

【0035】3）セパレータ3

このセパレータ3は、例えばポリエチレン繊維製不織布、エチレン-ビニルアルコール共重合体繊維製不織布、ポリプロピレン繊維製不織布などのオレフィン系繊維製不織布、またはポリプロピレン繊維製不織布のようなオレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与したもの、ナイロン6,6のようなポリアミド繊維製不織布を挙げることができる。前記オレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与するには、例えばコロナ放電処理、スルホン化処理、グラフト共重合、または界面活性剤や親水性樹脂の塗布等を採用することができる。

【0036】4）アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム（ NaOH ）と水酸化リチウム（ LiOH ）の混合液、水酸化カリウム（ KOH ）と LiOH の混合液、 KOH と LiOH と NaOH の混合液等を用いることができる。

【0037】以上説明した本発明に係わるアルカリ二次電池は、主たる結晶相が CaCu_5 型構造を有さず、一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ty})_z \cdots (I)$ にて表わされ、かつ比重が $1.2 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の水酸化アルカリ水溶液に 60°C 、48時間浸漬した後の前記水酸化アルカリ水溶液から消費される水分量が $1 \sim 100 \text{ m}$

g/m^2 であるである水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えることによって高容量化を実現しつつ、充放電サイクル初期の放電容量を安定的に向上し、かつ充放電サイクル寿命を安定的に向上することができる。

【0038】すなわち、前記一般式（I）で表わされる水素吸蔵合金は、可逆的な水素吸蔵を増加させることができる。特に、一般式中の $(\text{Ni}_{1-y}\text{Ty})$ の比率を示す z が $2.7 \leq z \leq 3.6$ である水素吸蔵合金は、より一層可逆的な水素吸蔵量を増加させることができる。

【0039】また、マグネシウム、ニッケルおよび希土類を主要構成元素とする前記一般式（I）で表わされる水素吸蔵合金を前述した条件で水酸化アルカリ水溶液（例えば水酸化カリウム）に浸漬すると、水酸化アルカリ水溶液により水素吸蔵合金粉末が腐食されて合金構成元素は前記水酸化アルカリ水溶液に溶出するか、または合金表面に金属状態もしくは水酸化物の状態で蓄積される。溶出した元素は、前記水酸化アルカリ水溶液中にイオンとして溶存するか、または水酸化物として再析出する。このような反応による水酸化物の生成は、水酸化アルカリ水溶液中の水分を消費する働きを有する。この時、前記水素吸蔵合金粉末中の、特に濃度むらの箇所が腐食され易くなるため、前記消費水分量と前記水素吸蔵合金粉末の濃度むらの度合とが相関する。つまり、前記水素吸蔵合金粉末の濃度むらの箇所が多いほど、前記条件の水酸化アルカリ水溶液に浸漬した時の消費水分量が多くなる。

【0040】したがって、前記条件の水酸化アルカリ水溶液に浸漬した時の消費水分量が $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるマグネシウム、ニッケルおよび希土類を主要構成元素とする一般式（I）の水素吸蔵合金粉末を用いて負極を構成することによって、充放電サイクル初期の放電容量を安定的に向上され、かつ充放電サイクル寿命を安定的に向上されたアルカリ二次電池を得ることができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0042】（実施例1～7および比較例1～4）

<ペースト式負極の作製>合金組成が $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{3.1}$

になるように La 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Mn 、 Al の各元素を混合し、高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解・冷却した。このインゴットを熟処理して均質化を行ない、不活性雰囲気中で粉碎後、 $75 \mu\text{m}$ 以下になるように篩を通し、下記表1に示す表面積当たりの消費水分量（ mg/m^2 ）を有する11種の水素吸蔵合金粉末を得た。

【0043】なお、前記水素吸蔵合金粉末の表面積当たりの消費水分量（ mg/m^2 ）は次のような方法により測定した。まず、粒径が $75 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉

末の比表面積 (m^2/g) を測定し、さらにこの粉末10 g を8 Nの水酸化カリウム水溶液3 cm^3 に60℃、48時間、密閉状態で浸漬した後、真空乾燥し、乾燥減量を測定し、予め測定した水酸化カリウム水溶液3 cm^3 のみの乾燥減量から前記48時間浸漬後の乾燥減量を差し引いて、合金重量当たりの消費水分量 (mg/g) を求めた。得られた比表面積 (m^2/g) と前記合金重量当たりの消費水分量 (mg/g) から合金表面積当たりの消費水分量 (mg/m^2) を求めた。

【0044】次いで、前記各水素吸蔵合金粉末100重量部に結着剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) 0.2重量部および水50重量部と共に添加した後、混練することにより11種のペーストを調製した。つづいて、前記各ペーストを多孔度95%の発泡ニッケルに充填した後、125℃で乾燥し、厚さ0.3mmにプレス成形し、さらに幅60mm、長さ168mmに裁断することにより11種のペースト式負極を作製した。【0045】<ペースト式正極の作製>水酸化ニッケル粉末90重量部および一酸化コバルト粉末10重量部からなる混合粉体に、ポリテトラフルオロエチレン1重量部およびカルボキシメチルセルロース0.2重量部を添加し、これらに純水を60重量部添加して混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストを

発泡ニッケルに充填し、乾燥した後、プレス成形することにより幅60mm、長さ135mm、厚さ0.75mmのペースト式正極を作製した。

【0046】次いで、前記各負極と前記正極との間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の水酸化カリウム水溶液からなる電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する11種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池 (容量4200mAh) を組み立てた。

【0047】得られた実施例1～7および比較例1～4の二次電池について、25℃、10時間率で13時間充電し、25℃、5時間率で終止電圧1.0Vまで放電する条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なって初期容量およびサイクル寿命を調べた。なお、初期容量は1サイクル目の放電容量から求めた。サイクル寿命は、二次電池の容量が80%に達するまでのサイクル数とした。

【0048】これらの結果を下記表1に示す。

【0049】

【表1】

| | 消費水分量 (mg/m^2) | 二次電池特性 | |
|------|-------------------------------------|---------------|--------|
| | | 初期容量 (mAh) | サイクル寿命 |
| 比較例1 | 0.5 | 3221 | 125 |
| 比較例2 | 0.8 | 3453 | 125 |
| 実施例1 | 1.2 | 3968 | 122 |
| 実施例2 | 8.1 | 4178 | 120 |
| 実施例3 | 13.0 | 4202 | 119 |
| 実施例4 | 21.0 | 4201 | 118 |
| 実施例5 | 55.0 | 4205 | 116 |
| 実施例6 | 63.0 | 4207 | 108 |
| 実施例7 | 94.0 | 4205 | 72 |
| 比較例3 | 115.0 | 4220 | 51 |
| 比較例4 | 122.0 | 4201 | 34 |

【0050】前記表1から明らかなように $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{3.1}$ の組成を有し、前述した条件で浸漬した後の水酸化カリウム水溶液中に消費される水分量が1～100 mg/m^2 である水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた実施例1～7の二次電池は、初期容量が定格容量 (4200mAh) の94%以上に達し、かつサイクル寿命も長いことがわかる。

【0051】これに対し、同組成で前述した条件で浸漬した後の水酸化カリウム水溶液中に消費される水分量

が1 mg/m^2 未満の水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた比較例1、2の二次電池はサイクル寿命が長いものの、初期容量が定格容量 (4200mAh) の83%より低いことがわかる。

【0052】また、同組成で前述した条件で浸漬した後の水酸化カリウム水溶液中に消費される水分量が100 mg/m^2 を超えるの水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えた比較例3、4の二次電池は、初期容量が定格容量 (4200mAh) に達しているものの、充放電サイクル寿命が短いことがわかる。

【0053】なお、実施例1～7で用いた組成の水素吸蔵合金以外の前記一般式(1)で表わされる水素吸蔵合金を用いた場合でも、実施例1～7と同様な優れた特性を示すアルカリ二次電池を得ることができる。

【0054】また、前記実施例では円筒形のニッケル水素二次電池に適用した例を説明したが正極、セパレータおよび負極を積層して電極群を構成する角形の形状のニッケル水素二次電池にも同様に適用することができる。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、高容量化を実現しつつ、充放電サイクル初期の放電容量を安定的に向上し、かつ充放電サイクル寿命を安定的に長

くすることが可能なアルカリ二次電池を提供することができる。

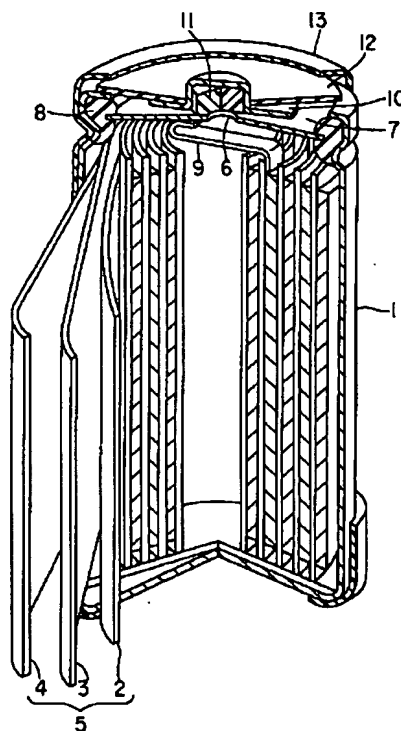
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるアルカリ二次電池の一例であるニッケル水素二次電池の斜視図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セパレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 細瀬 肇

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BA02 BB02 BC01
BD00 BD01 BD06
5H016 AA02 BB10 CC04 EE01 HH00
HH10 HH11
5H028 AA01 BB03 EE01 HH00 HH03
HH08